

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005573

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-097361
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月30日

出願番号
Application Number: 特願2004-097361

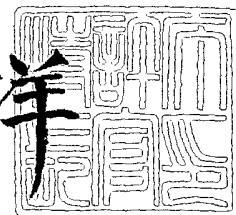
[ST. 10/C]: [JP2004-097361]

出願人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

2005年 2月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



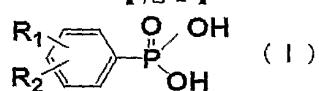
【書類名】 特許願
【整理番号】 4690000
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 67/04
【発明者】
【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 635 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内
【氏名】 小澤 雅昭
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 722 番地1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内
【氏名】 河村 保夫
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 722 番地1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内
【氏名】 笠井 幹生
【特許出願人】
【識別番号】 000003986
【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
【代表者】 藤本 修一郎
【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005212
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリ乳酸樹脂と、式 (I)

【化 1】



(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を表す。R₁ 及び R₂ は同一でも又は相異なっていてもよい。) で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物。

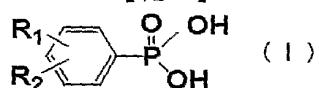
【請求項 2】

金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリ乳酸樹脂 100 質量部に対して、式 (I)

【化 2】

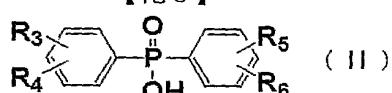


(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を表す。R₁ 及び R₂ は同一でも又は相異なっていてもよい。) で表されるリン化合物の金属塩を 0.01 ~ 10.0 質量部含有する請求項 1 に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリ乳酸樹脂と、式 (II)

【化 3】



(式中、R₃、R₄、R₅、及び R₆ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及び R₆ は同一でも又は相異なっていてもよい。) で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物。

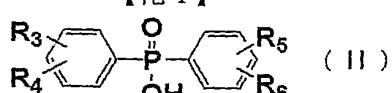
【請求項 5】

金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 4 に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリ乳酸樹脂 100 質量部に対して、式 (II)

【化 4】



(式中、R₃、R₄、R₅、及び R₆ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及び R₆ は同一でも

特願2004-097361

ページ： 2/E

又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩を0.01~10.0質量部含有する請求項4に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

出証特2005-3008303

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリ乳酸樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、結晶化速度が速く、耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自然環境保護の見地から、自然環境中で生分解可能な脂肪族ポリエステルに関する研究が精力的に行われている。中でもポリ乳酸は、融点が160～180℃と高く、透明性に優れるため、例えば容器、フィルムなどの包装材料、衣料、フロアマット、自動車用内装材などの繊維材料、電気、電子製品の筐体や部品などの成形材料用として期待されている。しかしながらポリ乳酸は結晶化速度が遅いため、特に延伸が行われない射出成形などによって得られる成型物は結晶化度が低くなりやすく、60℃前後のガラス転移温度を超えると変形しやすくなるという欠点を有している。結晶化度を上げるために射出成形時の金型温度を高くして金型内での冷却時間を長くする方法が試みられているが、この方法では成形サイクルが長くなり生産性に課題を有する。ポリ乳酸樹脂成型物を高い生産性で製造し幅広い用途で利用するために、結晶化速度及び結晶化度を高め、成形加工性や耐熱性を改善する試みがなされている。

【0003】

ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高める方法としては、例えば結晶核剤を添加する方法が知られている。結晶核剤とは、結晶性高分子の一次結晶核となり結晶成長を促進し、その結果、結晶サイズを微細化すると共に、結晶化速度を高める働きをする。ポリ乳酸樹脂の結晶核剤としては、特定粒径以下のタルク及び／又は窒化ホウ素からなる無機粒子（特許文献1参照。）、特定式で示されるアミド化合物（特許文献2参照。）、特定式で示されるソルビトール誘導体（特許文献3参照。）、リン酸エステル金属塩及び塩基性無機アルミニウム化合物（特許文献4参照。）などが開示されている。これらの方法は結晶化速度を速くし結晶化度を高めることが可能であるが、近年より高い成形加工性や耐熱性を実現するために、さらに有効な結晶核剤の開発が望まれている。

【0004】

またブロック共重合ポリ（エーテルエステル）の結晶核剤として、ホスホン酸、亜ホスホン酸などの金属塩が有効であることが知られている（特許文献5参照。）。

【特許文献1】特開平8-3432号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平10-87975号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開平10-158369号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2003-192883号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開昭58-108249号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように、ポリ乳酸樹脂成型物を高い生産性で製造し幅広い用途で利用するために、成形加工性や耐熱性を改善するのに有効な結晶核剤の開発が望まれている。従って本発明の目的は、ポリ乳酸樹脂の結晶化を促進するのに好適な結晶核剤を添加したポリ乳酸樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

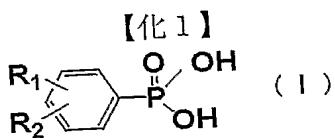
【0006】

本発明の目的は、以下の手段によって達成される。

【0007】

本発明の第一観点は、ポリ乳酸樹脂と、式（I）

【0008】



【0009】

(式中、R₁及びR₂はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₁及びR₂は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物である。

【0010】

その好ましい態様は、以下の通りである。

【0011】

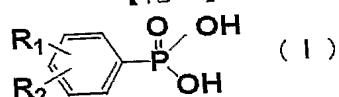
金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩から選ばれる1種以上であること。

【0012】

ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、式(I)

【0013】

【化2】



【0014】

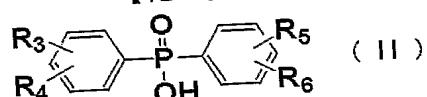
(式中、R₁及びR₂はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₁及びR₂は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩を0.01～10.0質量部含有すること。

【0015】

本発明の第二観点は、ポリ乳酸樹脂と、式(II)

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、R₃、R₄、R₅、及びR₆はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及びR₆は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩を含有するポリ乳酸樹脂組成物である。

【0018】

その好ましい態様は、以下の通りである。

【0019】

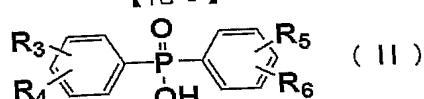
金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩から選ばれる1種以上であること。

【0020】

ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、式(II)

【0021】

【化4】



【0022】

(式中、R₃、R₄、R₅、及びR₆はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及びR₆は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩を含有するポリ乳酸樹脂組成物である。

素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及びR₆は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩を0.01～10.0質量部含有すること。

【発明の効果】

【0023】

ポリ乳酸樹脂に結晶核剤として特定のリン化合物の金属塩を添加することにより、ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高め、耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸ポリ乳酸樹脂組成物を提供することを可能にした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明のポリ乳酸樹脂とは、ポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーを含む。また、ポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーを主体とした、他樹脂とのブレンドポリマーであつても良い。他樹脂とは、ポリ乳酸以外の生分解性樹脂、汎用合成樹脂、汎用合成エンプラなどが挙げられる。ポリ乳酸樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列様式はランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーのいずれであつても良い。

【0025】

ポリ乳酸としては特に限定されるものではないが、例えばラクチドを開環重合させたものや、乳酸のD体、L体、ラセミ体などを直接重縮合させたものが挙げられる。ポリ乳酸の数平均分子量は、一般に10,000から500,000程度である。またポリ乳酸樹脂を熱、光、放射線などを利用して架橋剤で架橋させたものも使用できる。

【0026】

本発明の式(I)で表されるリン化合物において、式中R₁及びR₂を示す置換基としては、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチルなどの炭素数1～10のアルキル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどの炭素数1～10のアルコキシカルボニル基が挙げられる。これらの置換基は同一でも又は相異なっていてもよい。具体例としては、フェニルホスホン酸、4-メチルフェニルホスホン酸、4-エチルフェニルホスホン酸、4-n-プロピルフェニルホスホン酸、4-ブチルフェニルホスホン酸、4-i-ブチルフェニルホスホン酸、4-t-ブチルフェニルホスホン酸、3,5-ジメトキシカブチルフェニルホスホン酸、4-t-ブチルフェニルホスホン酸、3,5-ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸、2,5-ジメトキシカルボニルフェニルホスホン酸、2,5-ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸などが挙げられる。

【0027】

本発明の式(II)で表されるリン化合物において、式中R₃、R₄、R₅、及びR₆を示す置換基としては、水素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチルなどの炭素数1～10のアルキル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどの炭素数1～10のアルコキシカルボニル基が挙げられる。これらは同一でも又は相異なっていてもよい。具体例としては、ジフェニルホスフィンの置換基は同一でも又は相異なっていてもよい。ジフェニルホスフィン酸、ジ-4-メチルフェニルホスフィン酸、ジ-4-エチルフェニルホスフィン酸、ジ-4-t-ブチルフェニルホスフィン酸、ジ-3,5-ジメトキシカルボニルフェニルホスフィン酸などが挙げられる。

【0028】

式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩としては、1価、2価及び3価の金属を使用することが出来る。これらの金属塩は、2種以上の金属を混合して使用することもできる。金属の具体例としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、バリウム、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケルなどが挙げられる。

【0029】

式(I)又は(II)のリン化合物と金属のモル比は特に制限されないが、一般にはリン化合物/金属のモル比として、1/2～2/1の範囲で使用すると好ましい。塩化合物中

には塩を形成していないフリーのリン化合物や金属を含まないことが好ましい。

【0030】

式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の製造方法は特に制限されないが、一般にはリン化合物と金属の酸化物、水酸化物又は有機酸塩を、水中又は有機溶媒中で混合反応させ、その後水又は有機溶媒を濾過もしくは留去して、乾燥することにより結晶性粉末として得ることができる。またリン化合物と金属の塩化物と水酸化ナトリウムを水中で混合して反応させることにより、リン化合物の金属塩を析出させ、濾過、乾燥して得ることもできる。これらの化合物は市販されている場合には、市販品を使用することができる。

【0031】

式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の添加量は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対し、0.01~10.0質量部含有させると良い。好ましくは0.02~5.0質量部、さらに好ましくは0.03~2.0質量部である。0.01質量部未満ではポリ乳酸樹脂の結晶化速度を十分に高めることができ難くなる。また10質量部を超えても結晶化速度が速くなるわけではない。

【0032】

式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の平均粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで平均粒子径(μm)は、Mie理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定して得られる50%体積径(メジアン径)である。平均粒子径は小さいほど、結晶化速度は速くなる傾向があり好ましい。

【0033】

式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の平均粒子径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするために、上記の方法で得られた結晶性粉末を必要に応じて、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー、レーディグミキサーなどの剪断力を有する混合機や、ボールミル、ピンディスクミル、パルペライザー、イノマイザー、カウンタージェットミルなどの粉碎機で微粉末にすることができる。

【0034】

本発明において、ポリ乳酸樹脂に式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩を配合する方法は特に制限されることなく、公知の方法によって行うことができる。例えばポリ乳酸樹脂と各成分をそれぞれ各種ミキサーで混合し、単軸あるいは二軸押出機などを用いて混練すればよい。混練は通常 $150\sim220^\circ\text{C}$ 程度の温度で行われる。各成分を高濃度で含むするマスターbatchを生成し、これをポリ乳酸樹脂に添加する方法も可能である。またポリ乳酸樹脂の重合段階で、式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩を添加することもできる。

【0035】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、公知の無機充填剤を使用することができる。例えばガラス纖維、炭素纖維、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、クレー、ウォラストナイト、ガラスピース、カラスフレーク、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化チタンなどが挙げられる。これらの無機充填剤の形状は、纖維状、粒状、板状、針状、球状、粉末のいずれでもよい。これらの無機充填剤は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、300質量部以内で使用できる。

【0036】

本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、公知の難燃剤を使用することができる。例えば臭素系や塩素系などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム、シリコーン系化合物などの無機系難燃剤、リン酸エチル類、ポリリン酸アンモニウム、 fosfaffenzなどの系難燃剤、赤リン、リン酸エチル類、ポリリン酸アンモニウム、メラミンアレート、リン酸メラミン系難燃剤、メラミン、メラム、メレム、メロン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム・メタ複塩、アルキルホスホン酸メラミン、フェニルホスホン酸メラミン、硫酸メラミン、メタスルホン酸メラムなどのメラミン系難燃剤、PTFEなどのフッ素樹脂などが挙げられる。これらの難燃剤は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、200質量部以内で使用できる。これらの難燃剤は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、200質量部以内で使用できる。

きる。

【0037】

また上記の成分以外に、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、衝撃改良剤、帯電防止剤、顔料、着色剤、離型剤、滑剤、可塑剤、相溶化剤、発泡剤、香料、抗菌抗カビ剤、シラン系、チタン系、アルミニウム系等の各種カップリング剤、その他の各種充填剤、その他の結晶核剤など、一般的な合成樹脂の製造時に通常使用される各種添加剤と併用することができる。

【0038】

本発明のポリ乳酸組成物を成形する際は、一般の射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形などの成形を行うことができ、各種の成形品を容易に得ることができる。

【実施例】

【0039】

以下に実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0040】

合成例1<フェニルホスホン酸マグネシウムの合成>

フェニルホスホン酸〔日産化学工業(株) 製〕1.58g(10.0mmol)と、水酸化マグネシウム0.583g(10.0mmol)と、水41gを混合し、80℃で3時間攪拌後、水を減圧留去して、200℃で乾燥することで目的物1.78g(収率99%)を白色結晶として得た。分解温度524℃。

【0041】

合成例2<フェニルホスホン酸ナトリウムの合成>

フェニルホスホン酸〔日産化学工業(株) 製〕1.58g(10.0mmol)に、0.5N水酸化ナトリウム20mL(10.0mmol)を加え、10分間室温にて攪拌後、水を減圧留去して、乾燥することで目的物1.78g(収率99%)を白色結晶として得た。分解温度480℃。

【0042】

合成例3<フェニルホスホン酸亜鉛塩の合成>

フェニルホスホン酸〔日産化学工業(株) 製〕1.58g(10.0mmol)と、酢酸亜鉛二水和物2.20g(10.0mmol)と、水72gを混合し、80℃で3時間攪拌後、スラリーを濾過し、ウェットケーキ中の酢酸を水で充分に洗い流した。その後、150℃で乾燥することで目的物2.17g(収率98%)を白色結晶として得た。541℃。

【0043】

合成例4<4-t-ブチルフェニルホスホン酸ジナトリウムの合成>

1-ブロモ-4-t-ブチルベンゼン〔東京化成工業(株) 製 製品番号B1727〕50.0g(234mmol)、亜リン酸トリエチル77.6g(468mmol)、塩化パラジウム3.3g(19mmol)をフラスコの中に入れ、150℃で反応液を還流させた。7時間後に加熱を停止し室温まで冷却後1,2-ジクロロエタンを用いて抽出して、さらに抽出液を水洗し、有機層を濃縮して、粗製4-t-ブチルフェニルホスホン酸ジエチルを得た。次に得られた粗製4-t-ブチルフェニルホスホン酸ジエチルの混合物に濃塩酸を220g(2.1mol)添加し、110℃で加熱した。12時間後に加熱を停止し、室温まで冷却した。反応混合物をエタノールに溶解させ、ろ過を行い、パラジウム化合物を除去した。ろ液をそのまま濃縮し、真空乾燥させることで目的物である4-t-ブチルフェニルホスホン酸〔融点193-194℃、白色固体、収率37% (1-ブロモ-4-t-ブチルベンゼンからの収率)〕18.7gを得た。

【0044】

得られた4-t-ブチルフェニルホスホン酸8.50g(39.7mmol)を、水150mLとメタノール50mLの混合溶液に添加して溶解させた。この溶液に水酸化ナトリウム3.18g(79.4mmol)を水50mLに溶解させた水溶液を滴下し、室温で2時間攪拌した。その後溶媒を減圧留去して、乾燥することで目的物10.3g(収率

100%) を白色結晶として得た。分解温度 484°C。

【0045】

合成例5<ジフェニルホスフィン酸ナトリウムの合成>
ジフェニルホスフィン酸 (ALDRICH社製 製品番号 10, 852-9) 2.18 g (10.0 mmol) に、0.5N水酸化ナトリウム 20 mL (10.0 mmol) を加え、10分間室温にて攪拌後、水を減圧留去した。得られた固体を少量のメタノールで洗い、乾燥することで目的物 2.35 g (収率 98%) を白色結晶として得た。分解温度 469°C。

【0046】

実施例 1
ポリ乳酸 [数平均分子量 72,000、融点 164°C] の 5 質量% クロロホルム溶液に、合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムをポリ乳酸に対して 1 質量% になるように添加して均一分散させた。次いでシャーレ上で該溶液からクロロホルムを 50°C で揮発させ、フィルム状のサンプルを得た。このフィルム状サンプルを小片に切り取り、DSC 測定 [セイコー電子(株) 製 DSC-200] を行った。測定は、10°C/分で 200°Cまで昇温しそのまま 5 分間保持し、その後 2°C/分で冷却した。冷却時に観測されるポリ乳酸の結晶化に由来する発熱ピークの面積から発熱量 ΔH を、発熱ピーク頂点の温度から結晶化温度 T_c を測定した。DSC 測定データを図 1 に、結果を表 1 に示した。比較例に対して、結晶化に伴う発熱量が増加し、結晶化温度も高くなつたことより、結晶化速度が速くなつたと考えることができる。

【0047】

実施例 2
合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例 2 で得られたフェニルホスホン酸ナトリウムを用いた他は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示した。

【0048】

実施例 3
合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例 3 で得られたフェニルホスホン酸亜鉛を用いた他は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示した。

【0049】

実施例 4
合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例 4 で得られた 4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸ジナトリウムを用いた他は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示した。

【0050】

実施例 5
合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例 5 で得られたジフェニルホスフィン酸ナトリウムを用いた他は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示した。

【0051】

比較例 1
合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムを使用しなかつた他は、実施例 1 と同様に行った。DSC 測定データを図 2 に、結果を表 1 に示した。

比較例 2

合成例 1 で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、タルク [平均粒子径 3.5 μm] を用いた他は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示した。

【0052】

【表 1】

表 1

	結晶核剤	$\Delta H [J/g]$	Tc [°C]
実施例 1	フェニルホスホン酸マグネシウム塩	41.6	128
実施例 2	フェニルホスホン酸ナトリウム塩	40.3	122
実施例 3	フェニルホスホン酸亜鉛塩	42.1	131
実施例 4	4-t-ブチルフェニルホスホン酸ジナトリウム塩	42.2	128
実施例 5	ジフェニルホスフィン酸ナトリウム塩	37.7	113
比較例 1	なし	ピークなし	ピークなし
比較例 2	タルク	33.9	112

【0053】

ポリ乳酸樹脂に結晶核剤として特定のリン化合物の金属塩を添加することにより、ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高め、耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸ポリ乳酸樹脂組成物を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】実施例 1 の DSC 測定データである。縦軸は、DSC [示差走査熱量] (mW) と TEMP [温度] (°C) を示し、横軸は、時間 [Time] (min) を示す。

【図 2】比較例 1 の DSC 測定データである。縦軸は、示差走査熱量 [DSC] (mW) と温度 [TEMP] (°C) を示し、横軸は、時間 [Time] (min) を示す。

。

【符号の説明】

【0055】

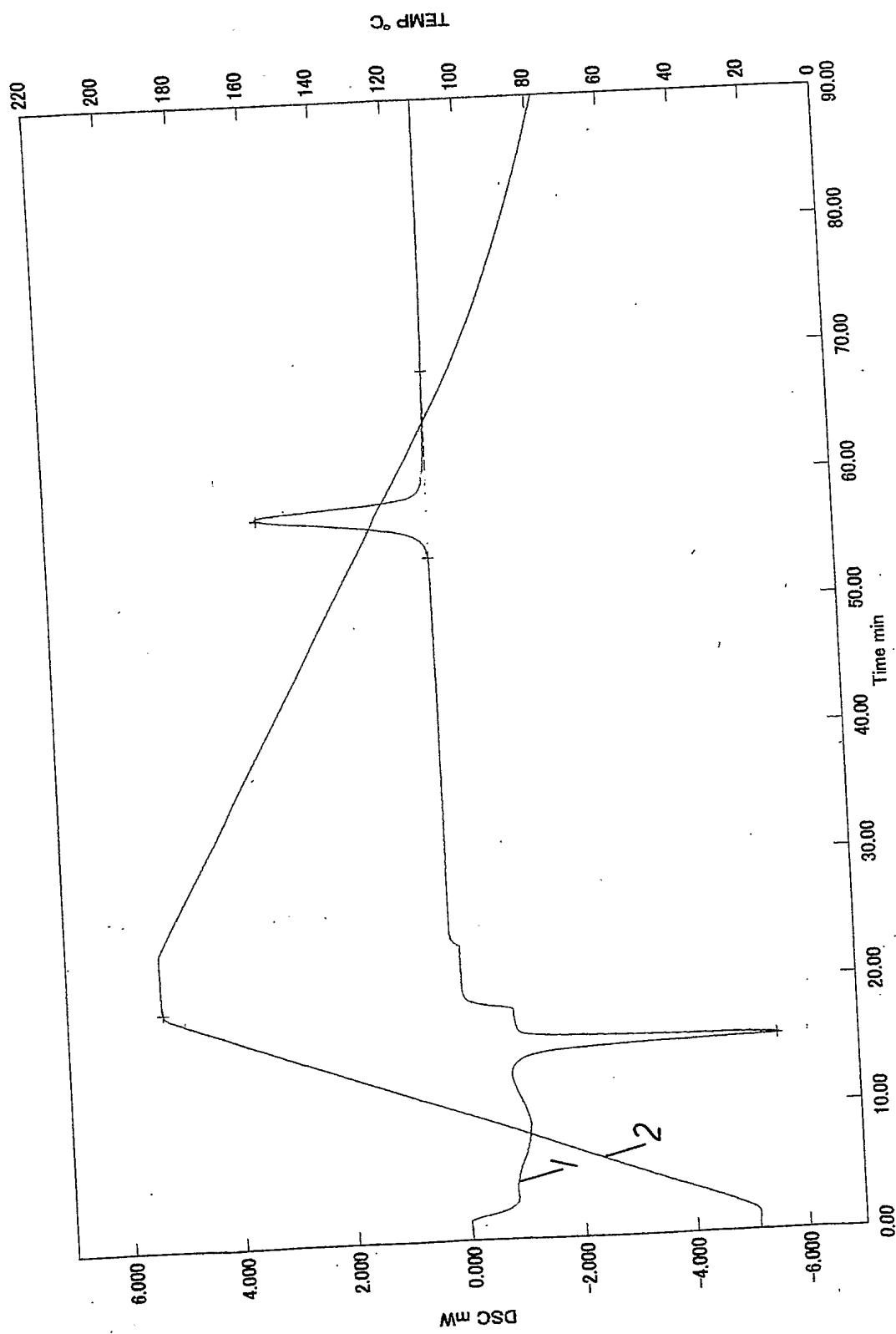
1 示差走査熱量曲線 (DSC v.s. Time) である。

【0056】

2 温度曲線 (TEMP v.s. Time) である。

特願 2004-097361

【書類名】 図面
【図 1】

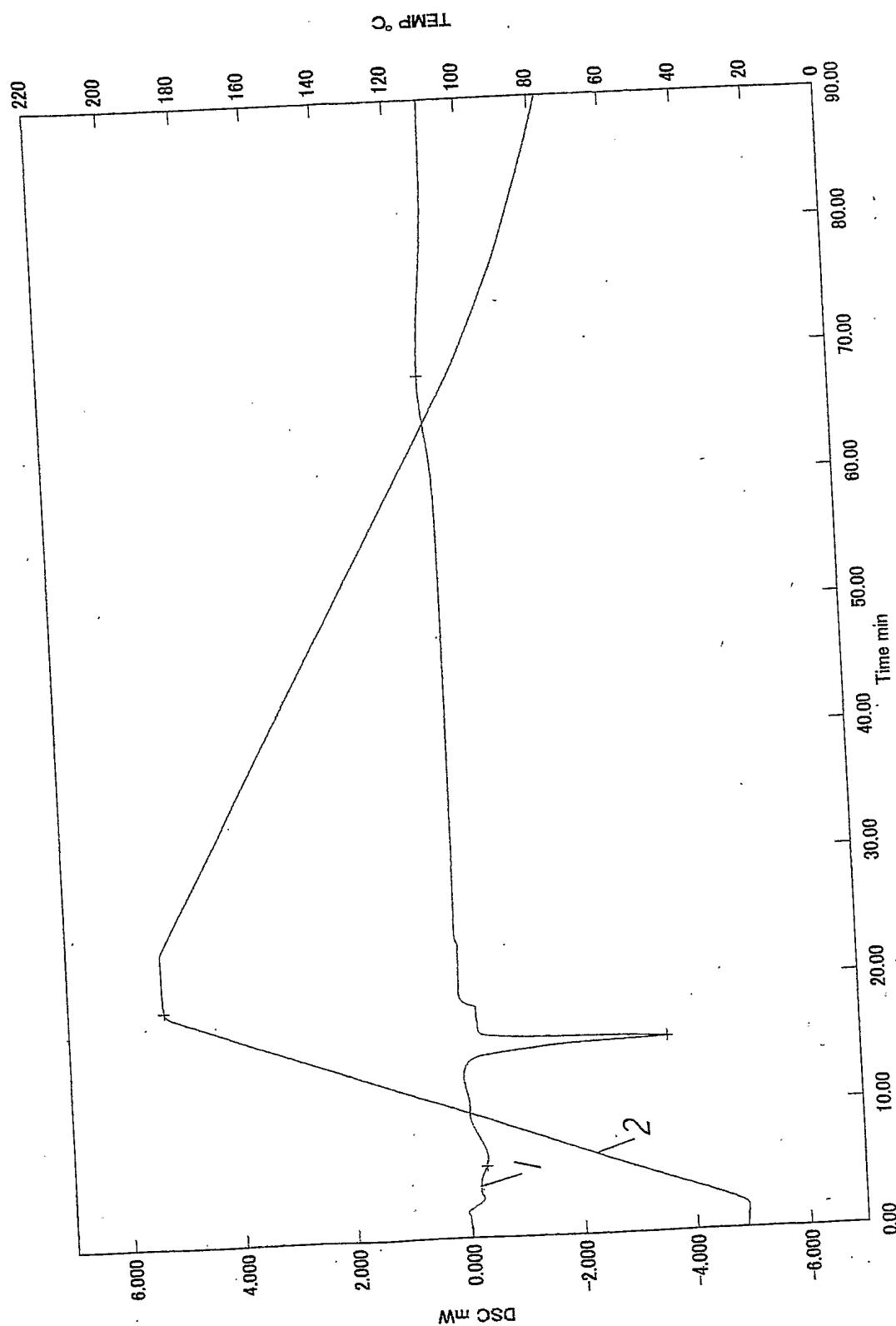


出証特 2005-3008303

特願2004-097361

ページ： 2/E

【図2】



出証特2005-3008303

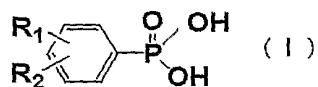
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸樹脂の結晶化を促進するのに好適な結晶核剤を添加したポリ乳酸樹脂組成物を提供することを目的とする。

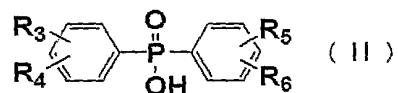
【解決手段】 ポリ乳酸樹脂と、式(I)

【化1】



(式中、R₁及びR₂はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₁及びR₂は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物、又はポリ乳酸樹脂と、式(II)

【化2】



(式中、R₃、R₄、R₅、及びR₆はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基を表す。R₃、R₄、R₅、及びR₆は同一でも又は相異なっていてもよい。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物からなる。

【選択図】 なし

特願 2004-097361

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社